

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

28.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 3月29日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-096917

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-096917 ]

出 願 人  
Applicant(s):

東レ株式会社

REC'D 23 MAY 2003

WIPO

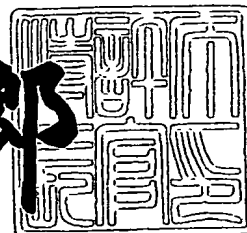
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3033445

【書類名】 特許願

【整理番号】 26P01880-A

【提出日】 平成14年 3月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/36

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 河野 真人

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 前田 清成

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 平井 克彦

【電話番号】 047-350-6015

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層フィルム、画像表示保護フィルムおよび画像表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材フィルム（a）の少なくとも片面に、（メタ）アクリレート化合物を含有するハードコート層（b）、導電性金属粒子を含有する導電層（c）、含フッ素系共重合体を含有する樹脂層（d）を積層してなる積層フィルムにおいて、樹脂層（d）の表面に微細な凹凸を有し、かつ該積層フィルムのヘイズが3%未満、樹脂層（d）側の積層フィルム表面の反射率が2%未満であることを特徴とする積層フィルム。

【請求項2】 樹脂層（d）表面の凹凸の平均粗さR<sub>a</sub>値が、3nm以上、25nm以下であることを特徴とする請求項1記載の積層フィルム。

【請求項3】 樹脂層（d）が、主鎖中にビニルエーテル構造を有する含フッ素系共重合体、及び、粒径0.001μm～0.2μmのシリカ微粒子を含有する組成物から構成されることを特徴とする請求項1～2記載の積層フィルム。

【請求項4】 樹脂層（d）の膜厚が0.01μmから1.0μmであり、かつ導電層（c）の膜厚が0.01μmから1.0μm、かつ樹脂層（d）と導電層（c）との屈折率比樹脂層（d）／導電層（c）が1.0未満であることを特徴とする請求項1～3記載の積層フィルム。

【請求項5】 導電層（c）が $1 \times 10^{11} \Omega / \square$ 以下の表面抵抗値を有していることを特徴とする請求項1～4記載の積層フィルム。

【請求項6】 導電層（c）が、ウレタン結合を少なくとも1つ有する（メタ）アクリレート化合物を含有していることを特徴とする請求項1～5記載の積層フィルム。

【請求項7】 導電性金属粒子が平均一次粒子径0.5μm以下の錫含有酸化インジウム粒子であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の積層フィルム

【請求項8】 基材フィルム（a）がポリエステル、またはアセート、またはアクリレート系樹脂からなることを特徴とする請求項1～7記載の積層フィルム。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれかに記載の積層フィルムからなる画像表示保護フィルム。

【請求項 10】 請求項 1～9 のいずれかに記載の積層フィルムを、粘着層または接着剤層を介して、画像表示面および／またはその前面板の表面に貼着してなる画像表示装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、ディスプレイ表示面またはその偏光板などの表面に配される反射防止フィルム用として、特に耐擦過性、透明性にも優れた積層フィルム、画像表示保護フィルムおよびそれからなる画像表示装置に関するものである。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

従来、テレビ、パソコンモニター等のディスプレイの表示装置では、太陽光や蛍光灯等の外光が表面に反射ならびに映り込むため、表示画像の視認性が悪くなるという問題があった。この問題を解決するために、表面に凹凸を設け外光を乱反射させたり、低屈折率と高屈折率の薄膜を交互に積層して光の反射を防止する方法が行なわれている。

##### 【0003】

しかしながら、外光を乱反射させる方法では、ディスプレイ上の画像がぼやけて見えるため、画像の視認性向上の点で十分であるとはいえない。また、特開平 4-355401 公報や特開平 11-92750 公報や特開平 11-174971 公報で提案のように、表層に低屈折率の含フッ素系重合体を設ける方法では、含フッ素系重合体の表面硬度が低く、耐擦過性が十分でないため、該ディスプレイ表面の清掃時に徐々に傷が入り画像の視認性が低下するという問題があった。

##### 【0004】

#### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の目的は、低屈折率層の表面硬度を高めることで表面の耐擦過性を改善し、低反射でかつ透明性にも優れた反射防止フィルムとして好適に用い

られる積層フィルムとその製造方法を提供することにある。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の積層フィルムは、かかる課題を解決するために主として次の構成を有する。すなわち、

基材フィルム（a）の少なくとも片面に、（メタ）アクリレート化合物を含有するハードコート層（b）、導電性金属粒子を含有する導電層（c）、含フッ素系共重合体を含有する樹脂層（d）を積層してなる積層フィルムにおいて、樹脂層（d）の表面に微細な凹凸を有し、かつ該積層フィルムのヘイズが3%未満、樹脂層（d）側の積層フィルム表面の反射率が2%未満であることを特徴とする積層フィルムである。

#### 【0006】

また、本発明の画像表示保護フィルムは、主として次の構成を有する。すなわち、

上記積層フィルムからなる画像表示保護フィルムである。

#### 【0007】

さらに、本発明の画像表示装置は、主として次の構成を有する。すなわち、

上記積層フィルムを、粘着層または接着剤層を介して、画像表示面および／またはその前面板の表面に貼着してなる画像表示装置である。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の積層フィルムは、基材フィルム（a）の少なくとも片面に、（メタ）アクリレート化合物を含有するハードコート層（b）、導電性金属粒子を含有する導電層（c）、含フッ素系共重合体を含有する樹脂層（d）を積層してなるものである。

#### 【0009】

本発明の積層フィルムにおいて、(1)樹脂層（d）表面の凹凸の平均粗さ  $R_a$  値が、3 nm以上、25 nm以下であること、(2)樹脂層（d）が、主鎖中にビニルエーテル構造を有する含フッ素系共重合体、及び、粒径0.001  $\mu\text{m}$ ～0

． 2  $\mu\text{m}$  のシリカ微粒子を含有する組成物から構成されること、(3)樹脂層 (d) の膜厚が 0.01  $\mu\text{m}$  から 1.0  $\mu\text{m}$  であり、かつ導電層 (c) の膜厚が 0.01  $\mu\text{m}$  から 1.0  $\mu\text{m}$ 、かつ樹脂層 (d) と導電層 (c) との屈折率比樹脂層 (d) / 導電層 (c) が 1.0 未満であること、(4)導電層 (c) が  $1 \times 10^{11} \Omega/\square$  以下の表面抵抗値を有していること、(5)導電層 (c) が、ウレタン結合を少なくとも 1 つ有する (メタ) アクリレート化合物を含有していること、(6)導電性金属粒子が平均一次粒子径 0.5  $\mu\text{m}$  以下の錫含有酸化インジウム粒子であること、(7)基材フィルム (a) がポリエステル、またはアセテート、またはアクリレート系樹脂からなることはそれぞれ好ましい態様であり、本発明の目的効果を一層発揮することができる。以下、さらに詳細に説明する。

#### 【0010】

本発明における基材フィルム (a) は、表示素材として用いるためには、光線透過率が高く、ヘイズ値が低いことが好ましい。例えば、400～800 nm での光線透過率は好ましくは 40% 以上、より好ましくは 60% であり、また、ヘイズ値は好ましくは 5% 以下、より好ましくは 3% 以下である。これら条件の一方又は両方を満たさない場合には、表示部材として用いたときに、鮮明性に欠ける傾向がある。また、このような効果を発揮する点で、光線透過率の上限値は 99.5% 程度まで、またヘイズ値の下限値は 0.1% 程度までが実用的な範囲である。

#### 【0011】

基材フィルム (a) を構成する樹脂素材は、特に限定されるものではなく、公知のプラスチック基材フィルム (a) に用いられる樹脂素材の中から適宜選択して用いることができる。このような基材フィルム (a) 用の樹脂素材として、例えば、ポリエステル系、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、ジアセテート系、トリアセテート系、ポリスチレン系、ポリカーボネート系、ポリメチルペンテン系、ポリスルフォン系、ポリエーテルエチルケトン系、ポリイミド系、フッ素系、ナイロン系およびアクリレート系などの樹脂が挙げられる。

#### 【0012】

これらの樹脂の中でも、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂

、トリアセチルセルロース等のアセテート系樹脂、およびポリメチルメタクリレート等のアクリレート系樹脂が、透明性に優れかつ光学的異方性がないので、光学のおよび強度的な観点から好ましく、また均一性にも優れており好ましく用いられる。特に、透明性、ヘイズ値、機械特性の点から、ポリエステル系樹脂からなる基材フィルム（a）が特に好ましい。

#### 【0013】

このポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン- $\alpha$ ,  $\beta$ -ビス（2-クロロフェノキシ）エタン-4, 4'-ジカルボキシレート等が挙げられる。また、これらポリエステルには、さらに他のジカルボン酸成分やジオール成分が20モル%以下共重合されていてもよい。中でも品質、経済性等を総合的に判断すると、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

#### 【0014】

これら構成樹脂成分は1種のみ用いても、2種以上併用してもいずれでもよい。

#### 【0015】

また、本発明で用いられる基材フィルム（a）の厚みは特に限定されるものではないが、透明性、ヘイズ値、機械特性の点から、通常5～800 $\mu$ m、好ましくは10～250 $\mu$ mである。また、2枚以上のフィルムを公知の方法で貼り合わせたものでもよい。

#### 【0016】

また、この基材フィルム（a）は、ハードコート層（b）を設ける前に、各種表面処理（例えば、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、エッチング処理、あるいは粗面化処理など）を施したものでもよい。または、接着促進のための表面コーティング（例えばポリウレタン系、ポリエステル系、ポリエステルアクリレート系、ポリウレタンアクリレート系、ポリエポキシアクリレート系、チタネート系化合物など）を行った後に、ハードコート層（b）を設けてもよい。特に、親水基含有ポリエステル樹脂にアクリル系化合物をグラフト化させた共重合体と架橋結合剤とからなる組成物を下塗りしたものは、接着性が向上し、耐熱

性、耐水性などの耐久性に優れるので、基材フィルム（a）として好ましい。

#### 【0017】

本発明におけるハードコート層（b）は、基材フィルム（a）の上に形成され、（メタ）アクリレート化合物を含むことが必須である。（メタ）アクリレート化合物は、活性光線照射によりラジカル重合し、形成される膜の耐溶剤性や硬度を向上させる。具体的には、メチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、などの単官能アクリレート化合物が挙げられる。さらに、（メタ）アクリロイル基が分子内に2個以上の多官能（メタ）アクリレート化合物は、耐溶剤性等が向上するので本発明においては特に好ましい。多官能（メタ）アクリレートの具体例には、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらの単量体は、1種または2種以上を混合して使用してもよい。

#### 【0018】

本発明におけるハードコート層（b）を形成するための構成樹脂成分には、ハードコート層（b）の硬度の向上を目的として、さらに、アルキルシリケート類およびその加水分解物、コロイダルシリカ、乾式シリカ、湿式シリカ、酸化チタン等の無機粒子、コロイド状に分散したシリカ微粒子等を含むさせてもよい。

#### 【0019】

ハードコート層（b）の厚さは、用途に応じて適宜選択されるが、通常1 $\mu$ m～50 $\mu$ m、好ましくは2 $\mu$ m～30 $\mu$ mである。ハードコート層（b）の厚さが、2 $\mu$ m未満では、表面硬度が不十分で傷が付きやすく好ましくない。また、50 $\mu$ mを超える場合は、透明性が低下しヘイズ値が高くなり易く、また硬化膜が脆くなり、フィルムを折り曲げたときにハードコート層（b）にクラックが入



りやすくなるため好ましくない。

#### 【0020】

本発明における導電層(c)は、ハードコート層(b)の上に形成され、導電性金属粒子(B)とバインダー成分(A)を含むことが必須である。

#### 【0021】

本発明で用いられる導電性金属粒子としては、錫含有酸化アンチモン粒子(AITO)、亜鉛含有酸化アンチモン粒子、錫含有酸化インジウム粒子(ITO)、酸化亜鉛/酸化アルミニウム粒子、酸化アンチモン粒子等が特に好ましく、更に好ましくは錫含有酸化インジウム粒子(ITO)が用いられる。

#### 【0022】

導電性を構成する導電性金属粒子について、平均1次粒子径(BET法により測定される球相当径)が $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒子が好適に使用されるが、より好ましくは、 $0.001\sim 0.3\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.005\sim 0.2\mu\text{m}$ の粒子径のものが用いられる。該平均粒子径が、この範囲を超えると生成される被膜(導電層(c))の透明性を低下させ、この範囲未満では、該金属粒子が凝集し易く生成被膜(導電層(c))のヘイズ値が増大するし、いずれの場合も、所望のヘイズ値を得ることが困難になる。

#### 【0023】

導電層(c)を構成するバインダー成分(A)は、(メタ)アクリレート化合物が用いられる。(メタ)アクリレート化合物は、活性光線照射によりラジカル重合し、形成される膜の耐溶剤性や硬度を向上させるため好ましく、さらに、(メタ)アクリロイル基が分子内に2個以上の多官能(メタ)アクリレート化合物は、耐溶剤性等が向上するので本発明においては特に好ましい。例えば、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートや、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、エチレン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリスー(2-ヒドロキシエチル)-イソシアヌル酸エステルトリ(メタ)アクリレート等の3官能(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)

）アクリレート等の４官能以上の（メタ）アクリレート等が挙げられる。

#### 【００２４】

導電層（ｃ）を構成するバインダー成分（Ａ）は、金属粒子の分散性を向上させるため、カルボキシル基や、リン酸基、スルホン酸基等の酸性官能基を有する（メタ）アクリレート化合物が使用できる。具体的には、酸性官能基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、２－メタクリロイルオキシエチルコハク酸、２－メタクリロイルオキシエチルフタル酸などの不飽和カルボン酸、モノ（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート、ジフェニル－２－（メタ）アクリロイルオキシエチルホスフェート等のリン酸（メタ）アクリル酸エステル、２－スルホエステル（メタ）アクリレート等が挙げられる。その他、アミド結合、ウレタン結合、エーテル結合などの極性を持った結合を有する（メタ）アクリレート化合物が使用できる。さらに、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー等の、ウレタン結合を有している樹脂であれば、極性も高く金属粒子の分散性がよくなるので特に好ましい。

#### 【００２５】

本発明でハードコート層（ｂ）および導電層（ｃ）を形成する際に、塗布したバインダー成分の硬化を進めるために開始剤を使用してもよい。該開始剤としては、塗布したバインダー成分を、ラジカル反応、アニオン反応、カチオン反応等による重合および／または架橋反応を開始あるいは促進せしめるものであり、従来から公知の各種光重合開始剤が使用可能である。具体的には、ソジウムメチルジチオカーバメイトサルファイド、ジフェニルモノサルファイド、ジベンゾチアゾイルモノサルファイド及びジサルファイド等のサルファイド類；チオキサントン、２－エチルチオキサントン、２－クロロチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；ヒドラゾン、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ベンゼンジアゾニウム塩等のジアゾ化合物；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾフェノン、ジメチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジルアントラキノン、ｔ－ブチルアントラキノン、２－メチルアントラキノン、２－エチルアントラキノン、２－アミノアントラキノン、２－クロロアントラキノン等の芳香族カルボニル

化合物；p-ジメチルアミノ安息香酸メチル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、D-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、p-ジエチルアミノ安息香酸イソプロピル等のジアルキルアミノ安息香酸エステル；ベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等の過酸化物；9-フェニルアクリジン、9-p-メトキシフェニルアクリジン、9-アセチルアミノアクリジン、ベンズアクリジン等のアクリジン誘導体；9, 10-ジメチルベンズフェナジン、9-メチルベンズフェナジン、10-メトキシベンズフェナジン等のフェナジン誘導体；6, 4', 4"-トリメトキシ-2, 3-ジフェニルキノキサリン等のキノキサリン誘導体；2, 4, 5-トリフェニルイミダゾイル二量体、2-ニトロフルオレン、2, 4, 6-トリフェニルピリリウム四弗化ホウ素塩、2, 4, 6-トリス（トリクロロメチル）-1, 3, 5-トリアジン、3, 3'-カルボニルビスクマリン、チオミヒラーケトン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、オリゴ（2-ヒドロキシ-2-メチル-1-（4-（1-メチルビニル）フェニル）プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-ブタノン等が挙げられる。

#### 【0026】

また、本発明でハードコート層（b）および導電層（c）を形成する際に、上記開始剤の、酸素阻害による感度の低下を防止するために、光重合開始剤にアミン化合物を共存させてもよい。このようなアミン化合物としては、例えば、脂肪族アミン化合物や、芳香族アミン化合物等の不揮発性のものであれば、特に限定されない。例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン等が適当である。

#### 【0027】

本発明において、導電層（c）の構成成分の配合割合は、バインダー成分（A）と金属粒子（B）との重量割合〔（A）／（B）〕が10／90～30／70であることが必要であり、好ましくは15／85～25／75である。金属粒子（B）が前記範囲より少ないと、得られる膜は透明性十分であっても導電性が悪くなり、逆に多過ぎると得られる膜の各種物理的、化学的強度が悪くなるので好ま

しくない。光重合開始剤の量は、バインダー成分（A）100重量部に対して、通常、0.1～20重量部、好ましくは1.0～15.0重量部の範囲で添加される。0.1重量部未満では、光重合が遅くなり、硬度及び耐擦過性を満足させるために長時間の光照射を必要とする傾向にあり、時には未硬化となり易い。一方、20重量部を超えて添加すると、塗膜の導電性、耐摩耗性、耐候性等の機能が低下し易い。

#### 【0028】

本発明の導電層（c）の構成成分は、以上説明したバインダー成分（A）、金属粒子（B）、光重合開始剤を必須構成成分とし、更に必要に応じて、例えば、重合禁止剤や、硬化触媒、酸化防止剤、分散剤、レベリング剤、シランカップリング剤等の各種添加剤を含有してもよい。

#### 【0029】

本発明では、この導電層（c）の構成成分に、導電性の付与を目的としてポリピロールおよびポリアニリン等の導電性ポリマー、金属アルコレートおよびキレート化合物などの有機金属化合物を、さらに含有させることができる。また、この導電層（c）の構成成分に、表面硬度の向上を目的として、アルキルシリケート類およびその加水分解物、コロイダルシリカ、乾式シリカ、湿式シリカ、酸化チタン等の無機粒子、コロイド状に分散したシリカ微粒子等を、さらに含有させることもできる。

#### 【0030】

本発明の導電層（c）によって所望水準の帯電防止性が付与されるためには、該導電層（c）の表面抵抗値が $1 \times 10^{11} \Omega / \square$ 以下であることが好ましく、更に好ましくは $1 \times 10^{10} \Omega / \square$ 以下である。

#### 【0031】

本発明における導電層（c）は、鮮明性、透明性の点から、全光線透過率が好ましくは40%以上、さらに好ましくは50%以上の層である。

#### 【0032】

本発明における樹脂層（d）は、導電層（c）の上に形成され、含フッ素系共重合体を含むことが必須であり、主として、主鎖中にビニルエーテル構造を有す

る含フッ素系共重合体から構成される。含フッ素系共重合体は、フッ素含量が30重量%以上であって、ポリスチレン換算による数平均分子量が5000以上であるフッ素含有オレフィン鎖を有することが好ましい。

#### 【0033】

この含フッ素系共重合体は、含フッ素化合物及びビニルエーテル含有化合物を含む硬化性組成物を重合反応させることによって得られるものであり、好ましくは、フッ素含有オレフィン化合物、このフッ素含有オレフィン化合物と共重合可能なビニルエーテル含有化合物、アゾ基含有ポリシロキサン化合物、及び、必要に応じて配合される反応性乳化剤からなる硬化性組成物を重合反応させることにより得ることができる。

#### 【0034】

含フッ素系共重合体を構成する、上記フッ素含有オレフィン化合物は、少なくとも1個の重合性の不飽和二重結合と、少なくとも1個のフッ素原子を有する化合物であり、その具体例としては、例えば、(1)テトラフロロエチレン、ヘキサフロロプロピレン、3, 3, 3-トリフロロプロピレン等のフロロオレフィン類；(2)アルキルパーフロロビニルエーテル類もしくはアルコキシアルキルパーフロロビニルエーテル類；(3)パーフロロ(メチルビニルエーテル)、パーフロロ(エチルビニルエーテル)、パーフロロ(プロピルビニルエーテル)、パーフロロ(ブチルビニルエーテル)、パーフロロ(イソブチルビニルエーテル)等のパーフロロ(アルキルビニルエーテル)類；(4)パーフロロ(プロポキシプロピルビニルエーテル)等のパーフロロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)類；その他を挙げることができる。これらの化合物は、単独で、または2種以上を併用することができる。以上のうち、特にヘキサフロロプロピレン、パーフロロアルキルパーフロロビニルエーテルまたはパーフロロアルコキシアルキルパーフロロビニルエーテルが好ましく、さらにはこれらを組み合わせて使用することが好ましい。

#### 【0035】

含フッ素系共重合体を構成する、上記フッ素含有オレフィン化合物と共重合可能なビニルエーテル含有化合物としては、具体例としては、メチルビニルエーテ

ル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、*n*-ペンチルビニルエーテル、*n*-ヘキシルビニルエーテル、*n*-オクチルビニルエーテル、*n*-ドデシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテルもしくはシクロアルキルビニルエーテル類等を挙げることができる。

#### 【0036】

含フッ素系共重合体を構成するビニルエーテル含有化合物は特に官能基を有するものが好ましく、このような化合物を用いると特定の含フッ素系共重合体が当該官能基を有するものとなり、これにより、好ましい特性の含フッ素系共重合体を得ることが出来る。このような官能基としては、水酸基またはエポキシ基が好ましく、その両方を有するものであってもよい。上記水酸基を含有するビニルエーテル含有化合物としては、水酸基を含有する単量体化合物としては、例えば、

(1) 2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル等の水酸基含有ビニルエーテル類；(2) 2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル等の水酸基含有アリルエーテル類；(3) アリルアルコール；(4) ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エステル；その他を挙げることができる。エポキシ基を含有する単量体化合物としては、例えばビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸グリシジル、クロトン酸グリシジルエステル、マレイン酸メチルグリシジルエステル等を挙げることができる。これらの化合物は、単独で、または2種以上を併用することができる。

#### 【0037】

含フッ素系共重合体を構成する、前記アゾ基含有ポリシロキサン化合物は、ポリシロキサンセグメントとアゾ基とを有する化合物である。このアゾ基含有ポリシロキサン化合物としては、アゾ基含有ポリジメチルシロキサンを用いることが

できる。

#### 【0038】

含フッ素系共重合体を形成するために用いる硬化性組成物には、反応性乳化剤を一成分として含有させることが好ましい。この反応性乳化剤成分を用いることにより、塗布液中に含まれる含フッ素系共重合体を、良好な塗布性およびレベリング性をもって塗布することができる。この反応性乳化剤としては、特にノニオン性反応性乳化剤を用いることが好ましい。

#### 【0039】

樹脂層（d）を構成する含フッ素系共重合体において、フッ素含有オレフィン化合物成分に由来する構造単位は20～70モル%、好ましくは25～65モル%、さらに好ましくは30～60モル%である。フッ素含有オレフィン化合物成分に由来する構造単位の割合が20モル%未満では、得られる含フッ素系共重合体中のフッ素含量が過少となりやすいので、得られる樹脂層（d）は屈折率が十分に低いものとなりにくく好ましくない。一方、フッ素含有オレフィン化合物成分に由来する構造単位の割合が70モル%を超えると、塗布液の均一性が悪化して均質な塗布皮膜の形成が難しくなるし、また、透明性および基材への密着性が小さいものとなり好ましくない。

#### 【0040】

含フッ素系共重合体において、ビニルエーテル構造含有化合物成分に由来する構造単位は10～70モル%、好ましくは15～65モル%、さらに好ましくは30～60モル%である。ビニルエーテル構造含有化合物成分に由来する構造単位の割合が10モル%未満では、塗布液の均一性が悪化して均質な塗布皮膜の形成が難しくなり、70モル%を超えると得られる樹脂層（d）は、透明性および低反射率の光学特性が悪化したものとなりやすく好ましくない。

#### 【0041】

また、このビニルエーテル構造含有化合物成分として、水酸基またはエポキシ基などの反応性官能基を含有する単量体を使用することにより、得られる硬化性樹脂組成物を塗布剤として用いた場合の硬化膜の強度を向上させることができるので好ましい。水酸基またはエポキシ基を含有する単量体の全単量体における割

合は0～20モル%であり、好ましくは1～20モル%、さらに好ましくは3～15モル%である。この割合が20モル%を超えると、得られる樹脂層(d)は光学的特性が悪化しやすく、また、硬化膜が脆弱なものとなりやすい。

#### 【0042】

含フッ素系共重合体において、ポリシロキサン化合物成分に由来する構造単位の割合は、一般式 $-Si(R1)(R2)O-$ (式中、R1およびR2は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基またはアール基を示す。)で表されるポリシロキサンセグメントが0.1～20モル%、好ましくは0.1～15モル%、さらに好ましくは0.1～10モル%となる割合である。上記一般式で表されるポリシロキサンセグメントの割合が20モル%を超える場合には、得られる樹脂層(d)は透明性に劣ったものとなりやすく、また塗布時にハジキ等が発生し易くなり好ましくない。

#### 【0043】

含フッ素系共重合体において、反応性乳化剤成分由来の構成単位の割合は、通常0～10モル%であり、好ましくは0.1～5モル%である。この割合が10モル%を超えると、得られる樹脂層(d)が粘着性を帯びたものとなるために取り扱いが困難となり、また、塗布剤の耐湿性が低下するため好ましくない。

#### 【0044】

本発明における樹脂層(d)には、含フッ素系共重合体の他にさらに、架橋性化合物を配合することが好ましく、所望の硬化性を付与し、硬化特性を改善するために有効である。

#### 【0045】

該架橋性化合物としては、例えば各種アミノ化合物や、ペンタエリスリトール、ポリフェノール、グリコール、アルキルシリケート類およびその加水分解物等の各種水酸基含有化合物、その他を挙げることができる。該架橋性化合物として用いられるアミノ化合物は、フッ素化合物中に存在する水酸基またはエポキシ基と反応可能なアミノ基、例えばヒドロキシアルキルアミノ基およびアルコキシアルキルアミノ基のいずれか一方または両方を合計で2個以上含有する化合物であり、具体的には、例えばメラミン系化合物、尿素系化合物、ベンゾグアナミン系



化合物、グリコールウリル系化合物等を挙げることができる。メラミン系化合物は、一般にトリアジン環に窒素原子が結合した骨格を有する化合物として知られているものであり、具体的には、メラミン、アルキル化メラミン、メチロールメラミン、アルコキシ化メチルメラミン等を挙げることができるが、1分子中にメチロール基およびアルコキシ化メチル基のいずれか一方または両方を合計で2個以上有するものが好ましい。具体的には、メラミンとホルムアルデヒドとを塩基性条件下で反応させて得られるメチロール化メラミン、アルコキシ化メチルメラミン、またはそれらの誘導体が好ましく、特に硬化性樹脂組成物に良好な保存安定性が得られる点、および良好な反応性が得られる点でアルコキシ化メチルメラミンが好ましい。架橋性化合物として用いられるメチロール化メラミンおよびアルコキシ化メチルメラミンには特に制約はなく、例えば文献「プラスチック材料講座[8] ユリア・メラミン樹脂」(日刊工業新聞社)に記載されている方法で得られる各種の樹脂状物の使用も可能である。また、尿素化合物としては、尿素有他、ポリメチロール化尿素その誘導体であるアルコキシ化メチル尿素、ウロン環を有するメチロール化ウロンおよびアルコキシ化メチルウロン等を挙げることができる。そして、尿素誘導体等の化合物についても上記の文献に記載されている各種樹脂状物の使用が可能である。

#### 【0046】

この架橋性化合物の使用量は、含フッ素系共重合体100重量部に対し、70重量部以下であり、好ましくは3～50重量部、さらに好ましくは5～30重量部である。架橋性化合物の使用量が過少であると、塗布・硬化により形成される薄膜の耐久性が不十分となる場合があり、70重量部を超えると、含フッ素系共重合体との反応においてゲル化を回避することが困難であり、しかも硬化膜が低屈折率のものとならず、硬化物が脆いものとなる場合がある。

#### 【0047】

本発明における樹脂層(d)は、含フッ素系共重合体と架橋性化合物とを含む硬化性組成物を、導電層(c)上に塗布した後、乾燥・硬化せしめることにより形成することが好ましい。この塗布後の乾燥工程で含フッ素系共重合体と架橋性化合物との硬化反応を生じさせるための加熱温度としては、30～150℃の範

囲が、さらには50～120℃の範囲が好ましい。この加熱温度が30℃未満では反応の進行が極めて遅く、150℃を超えると目的とする反応の他に架橋性化合物中のメチロール基やアルコキシ化メチル基同士の反応による橋掛け反応が生じてゲルが生成するので、好ましくない。

#### 【0048】

本発明の積層フィルムが高透明性となるためには、ヘイズを3%未満とするものであり、好ましくは2.7%未満である。ヘイズが3%以上であると、透明性が不十分になりやすい。

#### 【0049】

本発明における樹脂層(d)表面が良好な耐擦過性となるためには、樹脂層(d)表面に微細な凹凸を有することが必要である。該凹凸による表面粗さと耐擦過性との関係は、次のような作用機構によるものと考えられる。つまり微細凹凸面にあつては、この凹凸面をスチールウール等で摺動すると、スチールウール先は凸部分のみと接して摺動されることとなり、樹脂層(d)表面との接触面積が必要最小限に抑えられ、その結果、特に耐擦過性が向上することになる。本発明の微細凹凸の形成方法としては、例えば、該基体面に直接機械的(サンドブラストとか、エンボスローラによるエンボス加工等)、光学的(レーザー等)、物理化学的(有機溶剤無機薬品等によるエッチング処理等)に処理して、所望の粗さを付与するとか、あるいは、転写法(表面を凹凸処理したロールで塗工する事で、該ロール上の凹凸を転写させる等)、コーテッドマット化法(フィラー(粒子)を含む樹脂をコーティングする方法等)が挙げられる。スチールウール摺動による耐擦過性、耐傷性のより向上のためには、該基体自身の表面硬度よりも、より高い表面硬度を有する方が好ましいので、粒子含有樹脂のコーティング、いわゆるコーテッドマット化法による形成法が望しい。

#### 【0050】

該樹脂層(d)表面の該凹凸の平均粗さRa値の範囲は、3nm以上、25nm以下であることが好ましく、より好ましくは4nm以上、22nm以下、さらに好ましくは5nm以上、20nm以下である。該凹凸の平均粗さRa値がこの範囲を超えると、樹脂層(d)のヘイズが高くなり、透明性を低下させる。また

該凹凸の平均粗さ  $R_a$  値が、この範囲未満では、耐擦過性を向上させにくくなる。

#### 【0051】

本発明における樹脂層 (d) 表面に微細凹凸を形成するため、コロイダルシリカ、乾式シリカ、湿式シリカ、酸化チタン、ガラスビーズ、酸化アルミ、炭化ケイ素、窒化ケイ素等の無機粒子、コロイド状に分散したシリカ微粒子等を含有させることが好ましく、更に好ましくはコロイド状に分散したシリカ微粒子を含有させる。

#### 【0052】

該シリカ微粒子の粒径は平均1次粒子径(球相当径: BET法)が  $0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$  のものが一般に使用できるが、好ましくは  $0.005 \sim 0.15 \mu\text{m}$  の粒子径のものが用いられる。該平均粒子径が、この範囲を超えると生成被膜(樹脂層(d))の透明性を低下させる。また該平均粒子径が、この範囲未満では、表面硬度を向上させにくくなる。また、該シリカ微粒子の形状は、球状、数珠状が好ましく用いられるが、特にこれに限られない。

#### 【0053】

また、該シリカ微粒子の配合割合範囲は含フッ素系共重合体などの有機樹脂成分の合計量1重量部に対して好ましくは  $0.01 \sim 20$  倍重量部、より好ましくは  $0.05 \sim 10$  倍重量部、さらに好ましくは、  $0.1 \sim 2$  倍重量部である。

#### 【0054】

本発明の樹脂層 (d) 側の該積層フィルム表面が低反射性となるためには、該表面の反射率を2%未満とするものでり、好ましくは1.7%未満である。反射率がこの範囲を超えると、外光の写り込みが起こり易くなり、該積層フィルム表面が低反射性とはならない。

#### 【0055】

本発明の樹脂層 (d) 側の該積層フィルム表面が低反射性となるためには、導電層 (c) および樹脂層 (d) の屈折率と厚さの積が、対象光線(通常可視光線)の波長の  $1/4$  となるようにすることが好ましい。したがって、導電層 (c) および樹脂層 (d) においては、各層の厚さ  $d$  と屈折率  $n$  の積の4倍が  $380 \sim$

780 nmの範囲にあることが好ましい。すなわち、該導電層(c)および樹脂層(d)における屈折率 $n$ と厚さ $d$ の関係は下記の式(1)を満足する範囲内の厚さであることが好ましい。

【0056】

$$n \cdot d = \lambda / 4 \quad \cdots \text{式(1)}$$

(ここで、 $\lambda$ は可視光線の波長範囲で、通常 $380 \text{ nm} \leq \lambda \leq 780 \text{ nm}$ の範囲となる。)

本発明の積層フィルムに低反射性が付与されるためには、導電層(c)の厚さは0.01~1.0  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは0.06~0.12  $\mu\text{m}$ である。また、樹脂層(d)の好ましい厚さ範囲は0.01~1.0  $\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは0.07~0.12  $\mu\text{m}$ である。導電層(c)および樹脂層(d)の厚さがこの範囲外になると、上記式(1)を満足することが出来ず、樹脂層(d)側の該積層フィルム表面が低反射性とならない。

【0057】

さらに、本発明の樹脂層(d)側の該積層フィルム表面が低反射性となるためには、樹脂層(d)の屈折率は導電層(c)の屈折率よりも小さいこと、即ち、樹脂層(d)と導電層(c)との屈折率比樹脂層(d)/導電層(c)が1.0未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.6~0.95である。また、樹脂層(d)の屈折率は1.47以下であることが好ましく、更に好ましくは1.35~1.45である。樹脂層(d)の屈折率がこの範囲より低いと、該樹脂層(d)を形成する際の塗布液の塗工性が不十分になり易く、また、この範囲より高いと低反射性が不十分になりやすい。

【0058】

次に、本発明の積層フィルムの製造方法について説明する。

【0059】

本発明の積層フィルムは、基材フィルム(a)の少なくとも片面に、(メタ)アクリレート化合物を含有するハードコート層(b)、導電性金属粒子を含有する導電層(c)、含フッ素系共重合体を含有する樹脂層(d)を積層することにより製造することができる。

## 【0060】

本発明において導電層（c）および樹脂層（d）は、各構成成分を、好ましくは、溶媒で分散させた塗布液を調整し、その塗布液を基材フィルム（a）上に塗布した後、乾燥・硬化させることによって形成することができる。

## 【0061】

本発明の導電層（c）形成において使用される溶剤としては、本発明の組成物の塗布又は印刷作業性を改善し、また金属粒子の分散性を改善するために配合するものであり、バインダー成分（A）を溶解するものであれば、従来から公知の各種有機溶媒を使用することができる。特に、本発明においては、組成物の粘度の安定性、乾燥性の観点から沸点が60～180℃の有機溶媒が好ましく、更に、そのうち酸素原子を有する有機溶媒が金属粒子との親和性がよいので好適である。かかる有機溶媒としては、具体的には、例えば、メタノールや、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、tert-ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、イソプロピルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセチルアセトン、アセチルアセトン等が好適に挙げられる。これらは単一で使用してもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。

## 【0062】

また、有機溶媒の量は、塗布手段や、印刷手段に応じ作業性のよい状態の粘度に組成物になるように任意の量配合すればよいが、通常組成物の固形分濃度が60重量%以下、好ましくは、50重量%以下になる程度が適当である。本発明の光硬化性導電膜形成用組成物の調製としては、任意の方法が採用可能であるが、通常バインダー成分（A）を有機溶媒で溶解させた溶液中に、金属粒子（B）を添加し、ペイントシェーカーや、ボールミル、サンドミル、三本ロール、アトライター、ホモキサー等の分散機により分散させ、しかる後、光重合開始剤（C）を添加し、均一に溶解させる方法が適当である。

## 【0063】

また、樹脂層（d）を形成する場合には、ビニルエーテル構造を有する含フ

ッ素系共重合体およびシリカ微粒子から主としてなる硬化性組成物を、メタノールや、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、イソプロピルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセチルアセトン、アセチルアセトンから選ばれる少なくとも1種以上の溶剤に分散させた液を、塗布した後、乾燥・硬化させ樹脂層(d)を形成する方法をとることが好ましい。

#### 【0064】

この場合の溶剤の量も必要とする組成物の粘度、目的とする硬化被膜の厚さ、乾燥温度条件などにより適宜変更できる。通常は、塗布液中のビニルエーテル構造を有する含フッ素系共重合体およびシリカ微粒子等の構成成分の合計量1重量部に対して、好ましくは0.05~100倍重量部、より好ましくは0.1~50倍重量部、さらに好ましくは、1~40倍重量部の溶剤を用いる。

#### 【0065】

本発明の積層フィルムの層構成は、基材フィルム(a)の少なくとも片面に、(メタ)アクリレート化合物を含有するハードコート層(b)、導電性金属粒子を含有する導電層(c)、含フッ素系共重合体を含有する樹脂層(d)を設けることが好ましい。その他の層構成の具体例としては、基材フィルム(a)の表裏両方に導電層(c)を設けてもよいが、この場合、両導電層(c)のうちの少なくとも一方の導電層(c)の上に樹脂層(d)を設けることが好ましい。また、基材フィルム(a)の片面側に複数の導電層(c)を設ける場合には、基材フィルム(a)の同じ側に、最表面が樹脂層(d)となるようにして複数の樹脂層(d)を設けることが好ましい。または、基材フィルム(a)に対してハードコート層(b)とは反対側の面に、下塗り層、透明導電層(c)を設けてもよい。または、樹脂層(d)の表面に、防湿層、保護層を設けてもよい。該防湿層、該保護層の厚さは、反射防止機能に影響しないようにするため、20nm以下であることが好ましい。

#### 【0066】

本発明の積層フィルムには、基材フィルム（a）のハードコート層（b）を有する面の反対面に粘着層を設けることができる。粘着層としては、2つの物体をその粘着作用により接着させるものであれば特に限定されない。粘着層を形成する粘着剤としては、ゴム系、ビニル重合系、縮合重合系、熱硬化性樹脂系およびシリコーン系などを用いることができる。この中で、ゴム系の粘着剤としては、ブタジーン-スチレン共重合体系（SBR）、ブタジーン-アクリロニトリル共重合体系（NBR）、クロロプレン重合体系、イソブチレン-イソプレン共重合体系（ブチルゴム）などを挙げるができる。ビニル重合系の粘着剤としては、アクリル樹脂系、スチレン樹脂系、酢酸ビニル-エチレン共重合体系および塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体系などを挙げるができる。縮合重合系の粘着剤としては、ポリエステル樹脂系を挙げるができる。熱硬化樹脂系の粘着剤としては、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、ホルマリン樹脂系などを挙げるができる。これらの樹脂は単独で使用してもよく、また2種以上混合して使用しても良い。

#### 【0067】

さらに、粘着剤は、溶剤型粘着剤と無溶剤型粘着剤のいずれでも使用することができる。粘着層の形成は、上記のような粘着剤を用いて、塗布等通常行なわれている技術を用いて実施される。さらに、粘着層に着色剤を含有させても良い。これは、粘着剤に、例えば、顔料や染料などの着色剤を混合して用いることによって容易に達成される。着色剤を含有している場合、積層フィルムとして550nmでの光線透過率が40～80%の範囲内であることが望ましい。

#### 【0068】

本発明の積層フィルムは、表面高度が高く、耐擦過性を有しているため、広範な用途に使用することができる。例えば、メンブレンスイッチ、カーブミラー、バックミラー、ゴーグル、窓ガラス、ポスター、広告塔、銘板や計器のカバー、その他種々の商業ディスプレイ等の表面に適用することもできる。特に、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極線管表示装置（CRT）、ポータブルデジタルアシスタント（PDA）などの画像表示部材について、この画像表示面お

よび／またはその前面板に装着することにより画像表示装置とすることができる。

#### 【0069】

前記のようにして作成された積層フィルムと画像表示面および／またはその前面板の表面とを密着させる手段は特に限定されないが、例えば、表示部材もしくは基材フィルム（a）に粘着層を塗布乾燥させ、積層フィルムの樹脂層（d）が表層になるように圧着ローラーなどで貼り合わせ、粘着材層を介して表示部材と基材フィルム（a）とを接着させることにより、積層フィルムからなる画像表示保護フィルムを装着した画像表示装置を得ることができる。

#### 【0070】

次に、本発明における、評価方法、測定方法について説明する。

#### 【0071】

##### [スチールウール硬度評価]

#0000のスチールウールを用いて、 $250\text{ gf/cm}^2$ の荷重をかけ10往復したときのキズの本数を観察した。傷のレベルに応じて硬度を次の5段階に分類した（レベル5：傷無し、レベル4：1～5本傷、レベル3：5～10本傷、レベル2：10本以上傷、レベル1：全面傷）。

#### 【0072】

##### [ヘイズ測定]

スガ試験機製 直読みヘイズコンピューターを用いて測定を行った。

#### 【0073】

##### [表面抵抗値（帯電防止性）評価]

三菱油化製のHIRESTAを用いて表面抵抗値の測定を行なった。

#### 【0074】

##### [反射率測定]

日立計測製の分光光度計U-3410を用いて測定を行なった。サンプルフィルムは、320～400の耐水サンドペーパーで裏面に均一に傷を付け、黒色塗料を塗布して、裏面からの反射を完全になくした状態にし、樹脂層（d）側表面に対して入射光角度 $6\sim10^\circ$ で測定を行った。なお、ここでの反射率は波長領



域  $380\text{ nm} \leq \lambda \leq 780\text{ nm}$  における最小値を示す。

【0075】

〔屈折率測定〕

JIS K 7105に基づき、アッペ屈折率計を用いて測定を行った。

【0076】

〔表面平均粗さ測定〕

Digital Instruments社製の原子間力顕微鏡でフィルム表面形状を観察し、表面粗さの算出を行った。

【0077】

〔実施例〕

次に、実施例および比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、文中「部」および「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。

【0078】

図1は、積層フィルムの模式断面図であり、積層フィルムは、基材フィルム1の上にハードコート層2と導電層3と樹脂層4が積層されている。

〔実施例1〕

図1に示す構成の積層フィルムを下記方法により作製した。

【0079】

（ハードコート層2の形成）

多官能アクリル系樹脂を含む塗料（固形分50%）（JSR（株）製、KZ7224）を、厚み188  $\mu\text{m}$ のポリエステルフィルム（東レ（株）製、ルミラー）の面上にロールコーターを用いて塗工し、80℃で乾燥後、紫外線1.0 J/cm<sup>2</sup>を照射して塗工層を硬化させ、厚さ約10.0  $\mu\text{m}$ のハードコート層2を設けた。

【0080】

（導電層3の形成）

錫含有酸化インジウム粒子（ITO）を含む塗料（固形分35.7%、多官能ウレタン（メタ）アクリレート／ITO粒子（平均一次粒径30 nm）＝18／82）（大日本塗料（株）製、EI-3）3部を、10部のn-ブチルアルコー

ル、7部のイソプロピルアルコールに溶解した。混合物を攪拌して得た塗布液を、ハードコート層2の面上にグラビアコーターを用いて塗工し、80℃で乾燥後、紫外線 $1.0\text{ J/cm}^2$ を照射して、塗工層を硬化させ、厚さ約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、屈折率 $n=1.682$ の導電層3を形成した。

#### (樹脂層4の形成)

含フッ素系共重合体（フルオロオレフィン／ビニルエーテル共重合体）を含む塗料（固形分3%）（JSR（株）製、JN-7215）40部、コロイダルシリカ分散液（平均一次粒径 $13\text{ nm}$ 、固形分30%、メチルイソブチルケトン分散液）1部、コロイダルシリカ分散液（平均一次粒径 $100\text{ nm}$ 、固形分30%、メチルイソブチルケトン分散液）0.1部を、攪拌することにより塗布液を調整した。この塗布液を、導電層3の上にグラビアコーターを用いて塗工し、150℃で乾燥、硬化させ、厚さ約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、屈折率 $n=1.42$ の樹脂層4を形成して、図1に示す積層構成を有する積層フィルムを作製した。

#### 【0081】

得られた積層フィルムの樹脂層側の表面における反射率、表面抵抗値、スチールウル硬度を測定した。結果は表1に示した。

#### 【0082】

【表 1】

【表 1】

	ハードコー ト層	導電層		樹脂層		樹脂層		表面抵 抗値 Ω/□	スチー ルウー ル硬度	ヘイズ	反射率
		金属粒子	樹脂 / 金属粒子	屈折率	シリカ粒径 μm	屈折率	表面粗さ nm				
実施例 1	KZ7224	ITO	18/82	1.68	0.013 +0.1	1.42	6.9	10 <sup>7</sup>	4~5	1.8	0.8
実施例 2		ITO	18/82	1.68	0.013 +0.05	1.42	6.8	10 <sup>7</sup>	4~5	1.9	0.8
実施例 3		アンチモ ン酸亜鉛	20/80	1.65	0.013 +0.1	1.42	6.9	10 <sup>7</sup>	4~5	1.8	0.8
実施例 4	DPHA + pEA + HPA	ITO	18/82	1.68	0.013 +0.1	1.42	6.9	10 <sup>8</sup>	4~5	1.8	0.8
比較例 1	KZ7224	ITO	18/82	1.68	1.4	1.42	40.0	10 <sup>7</sup>	4~5	6.0	1.5
比較例 2		ITO	18/82	1.68	—	1.42	1.8	10 <sup>7</sup>	1~2	1.8	0.8
比較例 3		ITO	0/100	1.9	0.013 +0.1	1.42	6.9	10 <sup>10</sup>	1	6.0	2.0
実施例 5		ITO	18/82	1.68	0.013 +0.1	1.42	6.9	10 <sup>7</sup>	4~5	1.8	0.8

ベースフィルム：厚み188μmのポリエステルフィルム（東レ（株）製、ルミラー）  
 DPHA：ジペンタエリスリトールヘキサクリレート、pEA：ポリエステルアクリレート、HPA：ヒドロキシプロピルアクリレート  
 PAHU：ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー  
 KZ7224：JSR（株）製、多官能アクリル系樹脂を含む

## 【実施例 2】

図 1 に示す構成の積層フィルムについて、基材フィルム 1、ハードコート層 2、導電層 3 までは実施例 1 と同様の方法で形成した。ついで、含フッ素系共重合体（フルオロオレフィン／ビニルエーテル共重合体）を含む塗料（固形分 3 %）

(JSR (株) 製、JN-7215) 40部、コロイダルシリカ分散液 (平均一次粒径13nm、固形分30%、メチルイソブチルケトン分散液) 1部、コロイダルシリカ分散液 (平均一次粒径50nm、固形分30%、メチルイソブチルケトン分散液) 0.1部を、攪拌することにより塗布液を調整した。この塗布液を、導電層3の上にグラビアコーターを用いて塗工し、150℃で乾燥、硬化させ、厚さ約0.1μm、屈折率 $n=1.42$ の樹脂層4を形成した。評価結果を表1に併せて示す。

### 【実施例3】

図1に示す構成の積層フィルムについて、基材フィルム1、ハードコート層2までは実施例1と同様の方法で形成した。次いで、アンチモン酸亜鉛ゾル (平均一次粒径30nm、固形分51%、メタノール分散液) 15.7部、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー2部、2-メチル1[4-メチルチオフェニル]-2-モルフォリプロパン-1-オン0.5部を314部の1-メトキシ-2-プロパノールに溶解し、攪拌することにより塗布液を調整した。この塗布液を、ハードコート層2の面上にグラビアコーターを用いて塗工し、80℃で乾燥後、紫外線を照射して塗工層を硬化させて、厚さ約0.1μm、屈折率 $n=1.65$ の導電層3を形成させた。次いで、実施例1と同様の方法で導電層3の上にグラビアコーターを用いて樹脂層4を形成した。評価結果を表1に併せて示す。

### 【実施例4】

図1に示す構成の積層フィルムを下記方法により作製した。

### 【0083】

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート51部、ポリエステルアクリレート7部、ヒドロキシプロピルアクリレート3部、及び、開始剤“イルガキュア184” (チバスペシャリティケミカルズ (株) 製) 5部を、トルエン27部、メチルエチルケトン27部、イソプロピルアルコール18部、及び酢酸ブチル18部の混合溶剤に溶解させハードコート塗布液を調整した。このハードコート塗布液を、厚み188μmのポリエステルフィルム (東レ (株) 製、ルミラー) の面上にロールコーターを用いて塗工し、80℃で乾燥後、紫外線 $1.0\text{ J/cm}^2$

を照射して塗工層を硬化させ、厚さ約  $10.0\ \mu\text{m}$  のハードコート層 2 を設けた。次いで実施例 1 と同様の方法でハードコート層 2 上に、導電層 3、樹脂層 4 を形成した。評価結果を表 1 に併せて示す。

#### 〔比較例 1〕

図 1 に示す構成の積層フィルムについて、基材フィルム 1、ハードコート層 2、導電層 3 までは実施例 1 と同様の方法で形成した。ついで、含フッ素系共重合体（フルオロオレフィン／ビニルエーテル共重合体）を含む塗料（固形分 3 %）（JSR（株）製、JN-7215）40 部、シリカ粒子（平均一次粒径  $1.4\ \mu\text{m}$ ）1 部を加え、攪拌することにより塗布液を調整した。この塗布液を、導電層 3 の上にグラビアコーターを用いて塗工し、 $150^\circ\text{C}$  で乾燥、硬化させ、厚さ約  $0.1\ \mu\text{m}$ 、屈折率  $n = 1.42$  の樹脂層 4 を形成した。評価結果を表 1 に併せて示す。

#### 〔比較例 2〕

図 1 に示す構成の積層フィルムについて、基材フィルム 1、ハードコート層 2、導電層 3 までは実施例 1 と同様の方法で形成した。ついで、含フッ素系共重合体（フルオロオレフィン／ビニルエーテル共重合体）を含む塗料（固形分 3 %）（JSR（株）製、JN-7215）40 部を、導電層 3 の上にグラビアコーターを用いて塗工し、 $150^\circ\text{C}$  で乾燥、硬化させ、厚さ約  $0.1\ \mu\text{m}$ 、屈折率  $n = 1.42$  の樹脂層 4 を形成した。評価結果を表 1 に併せて示す。

#### 〔比較例 3〕

図 1 に示す構成の積層フィルムについて、基材フィルム 1、ハードコート層 2 までは実施例 1 と同様の方法で形成した。次いで、ITO ソル（平均一次粒径  $30\ \text{nm}$ 、固形分 30 %、メチルエチルケトン分散液）23 部、2-メチル 1 [4-メチルチオフェニル]-2-モルフォリプロパン-1-オン 0.5 部を 310 部の 1-メトキシ-2-プロパノールに溶解し、攪拌することにより塗布液を調整した。この塗布液を、ハードコート層 2 の面上にグラビアコーターを用いて塗工し、 $80^\circ\text{C}$  で乾燥後、紫外線を照射して塗工層を固化させて、厚さ約  $0.1\ \mu\text{m}$ 、屈折率  $n = 2.0$  の導電層 3 を形成させた。次いで、実施例 1 と同様の方法で導電層 3 の上にグラビアコーターを用いて樹脂層 4 を形成した。評価結果を表

1に併せて示す。

#### 【実施例5】

実施例1で得られた積層フィルムをガラスに貼り合わせるために、樹脂層4を設けていない面に、粘着剤としてAGR-100（日本化薬（株）製）を用いて、ガラスと貼り合わせた後、 $1,000\text{ mJ/cm}^2$ の紫外線照射量で硬化させた。試験結果を表1に併せて示す。

#### 【0084】

実施例1～4、5は、評価項目すべてにおいて良好な結果であった。これに対して比較例1は、樹脂層シリカ粒子の粒径が大き過ぎるため、平均表面粗さが高くなり、透明性と反射防止性が不十分であった。比較例2は、樹脂層にシリカ粒子を添加していないため、表面に凹凸を形成できずに、スチールウール硬度が不十分であった。比較例3は、導電層にアクリル樹脂を配合していないことで、導電層が硬化不足となり、スチールウール硬度が不十分であった。

#### 【実施例6～8】

実施例5のガラスに代えて、17インチテレビブラウン管（CRT）、液晶表示板（LCD）およびプラズマディスプレイ（PDP）の表示画面前面に、実施例1で得られた積層フィルムを、実施例5と同じようにして装着し画像表示装置を得た。耐擦過性、は良好、反射率も0.8%で表示保護フィルムとして評価項目すべてにおいて良好であった。

#### 【0085】

#### 【発明の効果】

本発明の複合フィルムは、表面の反射率が低く、耐擦過性に優れ、反射防止フィルムとして好適な特性を備えている。また、この積層フィルムは、帯電防止性が高く、積層フィルムの可撓性にも優れているので大画面の平面テレビ表面に適用される反射防止フィルムとして好適である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の積層フィルムの積層構造を模式的に示すフィルム断面図である。

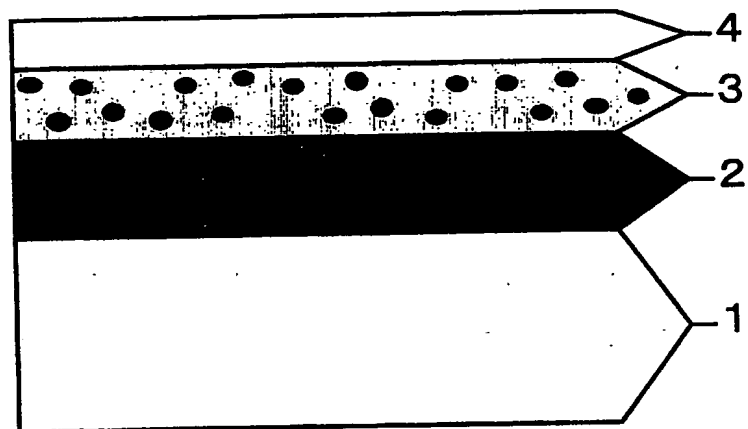
#### 【符号の説明】

- 1 . . . 基材フィルム
- 2 . . . ハードコート層
- 3 . . . 導電層
- 4 . . . 樹脂層

【書類名】 図面

【図1】

【図1】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低屈折率と高屈折率の薄膜を交互に積層した反射防止フィルムにおいて、低屈折率層の表面硬度を高めることで表面の耐擦過性を改善し、低反射でかつ透明性にも優れた反射防止フィルムとして好適に用いられる積層フィルムとその製造方法を提供する。

【解決手段】 基材フィルム（a）の少なくとも片面に、（メタ）アクリレート化合物を含有するハードコート層（b）、導電性金属粒子を含有する導電層（c）、含フッ素系共重合体を含有する樹脂層（d）を積層してなる積層フィルムにおいて、樹脂層（d）の表面に微細な凹凸を有し、かつ該積層フィルムのヘイズが3%未満、樹脂層（d）側の積層フィルム表面の反射率が2%未満である積層フィルム。画像表示保護フィルム。そのフィルムからなる画像表示装置

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
氏 名 東レ株式会社
2. 変更年月日 2002年10月25日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
氏 名 東レ株式会社